

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)



EPO - DG 1

EPO - DG 1

20. 06. 2000

20. 06. 2000

(82)

(82)

REC'D 07 JUL 2000

WIPO

PCT

Bescheinigung*F 00 / 1785*

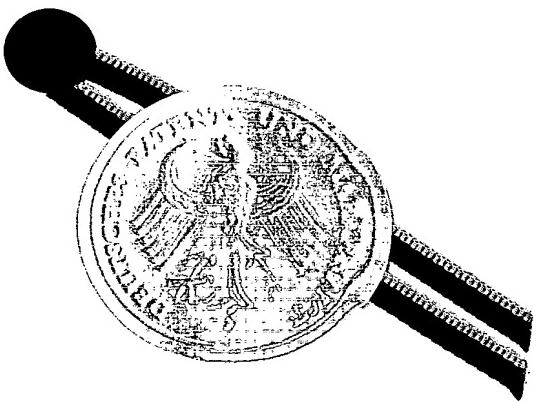
Die Aventis Research & Technologies GmbH & Co KG in Frankfurt am Main/
 Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Sulfonierte aromatische Polymere, Membran enthaltend diese
 Polymeren, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwen-
 dung"

am 2. März 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüngli-
 chen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
 C 08 L, C 08 J und H 01 G der Internationalen Patentklassifikation erhalten.



München, den 16. März 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Nietiedt

Aktenzeichen: 199 09 028.9

In der EP-A-0 152 161 werden überwiegend aus der Wiederholungseinheit -O-Ar-CO-Ar- (Ar = zweiwertiger aromatischer Rest) bestehende Polyetherketone (nachfolgend „PEK“ genannt) und daraus hergestellte geförmte Gebilde beschrieben.

Beschreibung

Sulfonierte aromatische Polymere, Membran enthaltend diese Polymeren, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft sulfonierte aromatische Polymere, welche sich insbesondere zur Herstellung von Membranen eignen sowie deren Einsatz in Brennstoffzellen, Hochleistungskondensatoren und Dialysegeräten.

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energieumwandler, die sich besonders durch ihren hohen Wirkungsgrad auszeichnen. Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen zeichnen sich unter den verschiedenen Arten von Brennstoffzellen durch ihre hohe Leistungsdichte und ihr geringes Leistungsge wicht aus.

Herkömmliche Brennstoffzellen arbeiten in der Regel mit Membranen auf der Basis von fluorhaltigen Polymeren, beispielsweise mit dem Material Nafion®.

Für die Weiterentwicklung der Brennstoffzellentechnologie, insbesondere für deren Anwendung in größerem Maßstab, ist es notwendig, die Herstellkosten der zum Einsatz kommenden Materialien zu reduzieren, ohne daß dabei eine Einbuße an Leistungsfähigkeit gegenüber den herkömmlich verwendeten Materialien in Kauf genommen werden muß. Wenn möglich sollte auch der Fluorgehalt der Membranen reduziert werden.

In den WO-A-96/29359 und WO-A-96/29360 werden Polymerelektrolyte aus sulfonierten aromatischen Polyetherketonen und die Herstellung von Membranen aus diesen Materialien beschrieben.

Sulfonierte, streng alternierende Polyetherketone mit der Wiederholungseinheit -O-Ar-CO-Ar- werden in J. Polym. Sci.: Vol. 23, 2205-2222, 1985 beschrieben. Der Aufbau der Polyetherketone geschieht hier durch elektrophilen, und nicht wie in EP-A-0 152 161 beschrieben, durch nucleophilen Angriff. Die Polymeren wurden durch Sulfurtrioxid unter Verwendung von Triethylphosphat in Dichlorehthan sulfoniert. Eine weitere, in dieser Literaturstelle verwendete Sulfonierungsmethode ist die Chlorsulfonierung mit Chlorsulfinsäure. Allerdings wird bei dieser Methode, abhängig vom Grad der Sulfonierung, auch ein Abbau des Molekulargewichtes beobachtet. Es schließt sich die Amidierung des Säurechlorides an. Als mögliches Einsatzgebiet derartiger Polymere wird die Verwendung als Ionenaustauscher oder als Entsalzer angegeben. Der Einsatz in Brennstoffzellen wird nicht beschrieben. Eigenschaftsprofile, die den Einsatz in Brennstoffzellen nahelegen, kommen ebenso nicht vor.

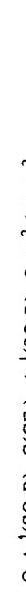
Die Herstellung von sulfonierten Polyetherketonen mit Bisphenol-A-Einheiten für die Anwendung in der Osmose und Umkehrmosose (Wasserentsalzung) wird in der einschlägigen Patentliteratur beschrieben, beispielsweise in der US-A-4,625,000. Es ist zu erwarten, daß solche mit Sulfonsäuregruppen modifizierten Polymeren im Vergleich zu Polyetherketonen ohne Bisphenol-A-Einheiten hydrophober sind und somit die Ausbildung von Wasserkanälen in einer Membran begünstigen. Dies wiederum sollte auch bei kleinen Wassergehalten der Membran zu hohen Protonenleitfähigkeitswerten führen.

Beim Versuch der Sulfonierung mit Oleum, Schwefelsäure oder auch Chlorsulfinsäure bei Temperaturen zwischen 0 und 50 °C hat sich herausgestellt, daß bei halogenfreien Polyetherketonen mit Bisphenol-A-Einheiten ein Abbau dieser Polymeren erfolgt.

Mit der vorliegenden Erfindung werden Hochleistungspolymeren bereitgestellt, deren chemische Stabilität durch den Einbau von chemisch inerten von Hexafluor-Bisphenol-A-Einheiten erhöht worden ist, die sich ohne nennenswerten Abbau des Polymeren sulfonieren lassen und die im Vergleich zu herkömmlichen sulfonierte PEEK- oder PEK-Typen hydrophober sind und die die Herstellung von Membranen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften gestatten.

Polyethersulfone enthaltend Hexafluor-Bisphenol-A Einheiten sind bekannt. In der US-A-4,971,695 sowie in Polym. Mater. Sci. Eng (1993), 68, 167-9 werden Membranen aus derartigen Polymeren zum Einsatz in der Gastrennung beschrieben.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein sulfonierte aromatisches Polymer enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel (I)



womit Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander zweiwertige aromatische oder heteroaromatische, gegebenenfalls mit ein oder mehreren unter Einsatzbedingungen inertien einwertigen organischen Gruppen substituierte Reste bedeuten, R Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkalium oder ein Ammonium bedeuten, n für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht, m 0, 1 oder 2 bedeutet und X eine Gruppe -CO-, -O-, -C_pH_{2p}, -C_pF_{2p}- oder -S- darstellt, wobei p eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

Bedeuten irgendwelche Reste zweiwertige aromatische oder heteroaromatische Reste, so handelt es sich dabei um ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe oder um heterocyclisch-aromatische Reste, die ein- oder mehrkernig sein können. Im Falle von heterocyclisch-aromatischen Resten weisen diese insbesondere ein- oder zwei Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome im aromatischen Rest auf.

Mehrkernige aromatische Reste können miteinander kondensiert sein, oder über C-C-Bindungen oder über Brückengruppen, wie -O-, -S-, -CO-, -SO₂- oder -C₆H₂- miteinander

verbunden sein, wobei o eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet.

Bei den zweiwertigen aromatischen oder heteroaromatischen Resten können die Valenzbindungen sich in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Position oder in meta- oder in vergleichbarer gewinkelte Position zueinander befinden.

Die Valenzbindungen, die in koaxialer oder parallel zueinander befindlicher Stellung stehen, sind entgegengesetzt gerichtet. Ein Beispiel für koaxiale, entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind Biphenyl-4,4-en-Bindungen. Ein Beispiel für parallel, entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind die Naphthalin-1,5- oder -2,6-Bindungen, während die Naphthalin-1,8-Bindungen parallel gleichgerichtet sind.

Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste Ar^1 oder Ar^2 , deren Valenzbindungen sich in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander para-ständigen freien Valenzen, insbesondere 1,4-Phenyl, oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit parallelen, entgegengesetzten gerichteten Bindungen, insbesondere 1,4-, 1,5- und 2,6-Naphthylen, oder zweikernig über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit koaxialen, entgegengesetzt gerichteten Bindungen, insbesondere 4,4-Biphenylen.

Die Valenzbindungen, die sich in meta- oder in vergleichbarer gewinkelte Position zueinander befinden, sind gewinkelt angeordnet.

Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste Ar^1 oder Ar^2 , deren Valenzbindungen sich in meta- oder in vergleichbarer gewinkelte Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander meta-ständigen freien Valenzen, insbesondere 1,3-Phenyl, oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit zueinander gewinkelten gerichteten Bindungen, insbesondere 1,6- und 2,7-Naphthyl, oder zweikernig über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit zueinander gewinkelten gerichteten Bindungen, insbesondere 3,4-Biphenylen.

Besonders bevorzugte Reste Ar^1 oder Ar^2 sind 1,3-Phenylein oder insbesondere 1,4-Phenylene.

Bevorzugt werden sulfonierte aromatische Polymere enthaltend die oben definierte wiederkehrende Einheit der Formel I, worin Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander Phenyl-, Naphthyl- und/oder Biphenylen bedeuten, insbesondere 1,3- und/oder 1,4-Phenylene.

Bevorzugt werden sulfonierte aromatische Polymere enthaltend die oben definierte wiederkehrende Einheit der Formel I, worin X -CO- bedeutet.

Bevorzugte Gruppen X und Y und/oder Z sind -CO-.

Die aromatischen Reste der erfundungsgemäßen Polymeren können mit inertnen Gruppen substituiert sein. Darunter sind Substituenten zu verstehen, die die ins Auge gefasste Anwendung nicht negativ beeinflussen.

Beispiele für solche Substituenten sind Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Amino-, Alkohol-, Ether-, Sulfonyl-, Phosphonyl-, Acyl-, Nitro-, Carbonsäure-, Carbonsäureester oder Carbonsäureamidgruppen oder Halogenen.

Unter Alkylgruppen sind verzweigte oder vorzugsweise geradkettige Alkylreste zu verstehen, beispielsweise Alkyl mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl.

Unter Alkoxygruppen sind verzweigte oder vorzugsweise geradkettige Alkoxyreste zu verstehen, beispielsweise Alkoxyreste mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy.

Unter Aminogruppen sind Reste der Formel -NH₂, -NHR¹ oder -NR¹R² zu verstehen, worin R¹ und R² unabhängig voneinander Alkyl- oder Arylreste, vorzugsweise Methyl,

darstellen.

Unter Alkoholgruppen sind Reste der Formel R¹-O- zu verstehen, worin R¹ die oben angegebene Bedeutung besitzt.

Unter Ehergruppen sind Reste der Formel R¹-O- zu verstehen, worin R¹ die oben angegebene Bedeutung besitzt.

Unter Phosphorylgruppen sind Reste der Formel -P(OR³)₃ zu verstehen, worin die Reste R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl sind.

Unter Acylgruppen sind Reste der Formel -CO-R³ zu verstehen, worin R³ die oben definierte Bedeutung besitzt.

Unter Carbonsäuregruppen sind Reste der Formel -COOH zu verstehen.
Unter Carbonsäureesterguppen sind Reste der Formel -COOR¹ zu verstehen, worin R¹ die oben definierte Bedeutung besitzt.

Unter Carbonsäureamidgruppen sind Reste der Formel -CONH₂, -CONHR¹ oder -CONR¹R² zu verstehen, worin R¹ und R² die oben definierte Bedeutung besitzen.

Bedeuten irgendwelche Reste Halogen, so handelt es sich dabei beispielsweise um Fluor, Brom oder insbesondere um Chlor.

Bevorzugt werden Polymere enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel I, worin R¹ und/oder R² neben den zwingend vorliegenden Sulfonylgruppen mit ein bis vier Amino-, Alkohol-, Ether-, Alkyl-, Aryl-, Phosphonyl-, Acyl, Niro-, Carbonsäure-, Carbonsäureester und/oder Carbonsäureamidgruppen substituiert sind.

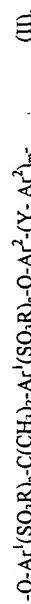
Ganz besonders bevorzugt werden Polymere enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel I, wonin Ar^1 und/oder Ar^2 neben den zwingend vorliegenden Sulfonylgruppen keine weiteren Substituenten aufweisen.

Ein Kennzeichen der erfundungsgemäßen Polymeren ist deren Gehalt an Sulfonylgruppen. Diese Gruppen können in freier Form als saure Gruppen vorliegen oder in der Form von Salzen, beispielsweise von Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen.

Ein Kennzeichen für den Sulfonierungsgrad der erfundungsgemäßen Polymeren ist deren Ionenaustauscherkapazität (nachstehend auch "IEC" genannt). Diese wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung durch Elementaranalyse des gewaschenen und getrockneten Polymeren durch die Bestimmung des Verhältnisses von Kohlenstoff zu Schwefel (C/S -Quotient) ermittelt.

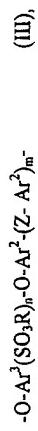
Bevorzugt werden sulfonierte Polymere enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel I, die eine Ionenaustauscherkapazität von 0,5 bis 3,0 meq ($(-\text{SO}_3\text{H})/\text{g}$ Polymer) aufweisen, besonders bevorzugt eine IEC von 1,0 bis 2,0 meq ($(-\text{SO}_3\text{H})/\text{g}$ Polymer).

Bevorzugt werden sulfonierte aromatische Polymere enthaltend neben der oben definierten wiederkehrenden Struktureinheit der Formel I die wiederkehrende Struktureinheit der Formel II



worin Ar^1 , Ar^2 , R , n und m die weiter oben definierte Bedeutung besitzen, und Y eine Gruppe $-\text{CO}_2$, $-\text{O}_2$, $-\text{C}_p\text{H}_{4p}$, $-\text{C}_p\text{F}_{2p}$, $-\text{S}$ - oder $-\text{SO}_2$ - darstellt, worin p eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

Bevorzugt werden sulfonierte aromatische Polymere enthaltend neben den oben definierten wiederkehrenden Struktureinheit der Formel I und gegebenenfalls der Formel



(III),

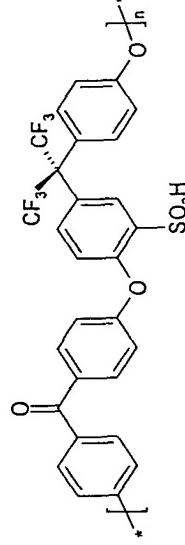
worin Ar^2 , R , m und n die weiter oben definierte Bedeutung besitzen, Z eine Gruppe $-\text{CO}_2$, $-\text{O}_2$, $-\text{C}_p\text{H}_{4p}$, $-\text{C}_p\text{F}_{2p}$, $-\text{S}$ - oder $-\text{SO}_2$ - darstellt, worin p eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, und Ar^3 einen zweiwertigen aromatischen oder heteroaromatischen, gegebenenfalls mit ein oder mehreren unter Einsatzbedingungen inerten einwertigen organischen Gruppen substituierten Rest darstellt.

Die erfundungsgemäßen Polymeren müssen die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel I aufweisen und können zusätzlich die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln II und/oder III aufweisen. Die Mengenverhältnisse dieser Struktureinheiten - falls vorhanden - können verschieden sein.

Vorzugsweise beträgt die Summe des molaren Anteils der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel I und gegebenenfalls der Formel II in den erfundungsgemäßen Polymeren 10-50 % und der molare Anteil der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel III beträgt 90-50%.

Ganz besonders bevorzugt beträgt der molare Anteil der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel I 100-10 % und der molare Anteil der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel II beträgt 0-90 %.

Ganz besonders bevorzugt werden sulfonierte aromatische Polymere, die im wesentlichen aus der wiederkehrenden Struktureinheit der folgenden Formel bestehen



Die erfundungsgemäßen Polymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Polyetherketone können durch Polykondensation von Hexafluor-Bisphenol-A oder analogen fluorierten Bisphenolen und gegebenenfalls mit weiteren Bisphenolen zusammen mit aromatischen Dihalogenketonen erhalten werden.

Polyether können durch Polykondensation von Hexafluor-Bisphenol-A oder analogen fluorierten Bisphenolen und gegebenenfalls mit weiteren Bisphenolen zusammen mit aromatischen Dihalogenkohlenwasserstoffen oder aromatischen Dihalogenthethern erhalten werden.

Polysulfide können durch Polykondensation von Hexafluor-Bisphenol-A oder analogen fluorierten Bisphenolen und gegebenenfalls mit weiteren Bisphenolen zusammen mit aromatischen Dihalogenthethern erhalten werden.

Die erhaltenen Polyetherketon-, Polyether- oder Polysulfid-Zwischenprodukte werden in einer nachfolgenden Stufe mit einem geeigneten Sulfrierungsmittel, beispielsweise mit Oleum, Schwefelsäure oder Thionylchlorid, umgesetzt, bis der gewünschte Sulfierungssgrad erreicht wurde.

Die zum Einsatz kommenden monomeren Ausgangsverbindungen, wie Hexafluor-Bisphenol-A, Bisphenol-A, Dibromphenyljen, Dichlorbenzophenon, sind an sich bekannt.

Die erfundungsgemäßen Polymeren eignen sich besonders gut zur Herstellung von Membranen mit hervorragenden Gebrauchseigenschaften.

Die Erfindung betrifft auch Membranen enthaltend die oben definierten Polymeren.

Die erfundungsgemäßen Membranen weisen üblicherweise eine Dicke von größer gleich 5

μm , vorzugsweise von mehr als $10 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt von 10 bis $150 \mu\text{m}$, und ganz besonders bevorzugt von 20 bis $60 \mu\text{m}$. Für Anwendungen in der Brennstoffzelle beträgt die Dicke der Membranen in der Regel wenigstens $10 \mu\text{m}$, für Anwendungen als Dielektrikum in Kondensatoren beträgt die Dicke der Membranen in der Regel wenigstens $5 \mu\text{m}$.

In Abhängigkeit von der gewünschter Dicke der Membran kommen vorzugsweise Polymerlösungen mit unterschiedlicher Viskosität zum Einsatz. Für Membranen von 5 bis $60 \mu\text{m}$ Dicke verwendet man vorzugsweise Polymerlösungen mit einer Viskosität von 500 bis 2000 mPas (gemessen bei 80°C in einer Lösung der Polymeren in dem betreffenden Lösungsmittel). Für Membranen von 10 bis $150 \mu\text{m}$ Dicke verwendet man vorzugsweise Polymerlösungen mit einer Viskosität von 1500 bis 5000 mPas (gemessen bei 80°C in einer Lösung der Polymeren in dem betreffenden Lösungsmittel).

Die so hergestellten Membranen wurden vor allem im Hinblick auf ihre mechanische Stabilität im trockenen und im nassen Zustand, ihre Protonenleitfähigkeit und ihre Leistungen in der Brennstoffzelle überprüft.

Es wurde gefunden, daß sich die erfundungsgemäßen Membranen durch hervorragende elektrische Eigenschaften auszeichnen. Dazu zählen eine Ionenleitfähigkeit von nicht unter 50 mS/cm (gemessen in Kontakt mit flüssigem Wasser bei Raumtemperatur mit Hilfe der 4-Pol Impedanzspektroskopie bei einem Phasenwinkel $|\Theta| < 1^\circ$).

Es wurde gefunden, daß die Protonenleitfähigkeit bei hervorragenden mechanischen Eigenschaften im Bereich von 120-150 mS/cm bei 80°C liegt (gemessen mit Impedanzspektroskopie in 4-Pol-Technik in reinem Wasser).

Besonders bevorzugt werden Membranen, die neben dem erfundungsgemäßen Polymeren eine weitere Polymerkomponente aufweisen, vorzugsweise ein sulfonierte, aminiertes oder auch ein nicht dervatisiertes aromatisches Polymer, und insbesondere ein Polyethersulfon,

Polyulfon, Polybenzimidazol oder Polyetherketon.

Die erfundungsgemäße Membran weist vorzugsweise einen Restgehalt an Lösungsmittel von weniger als 0,5 Gew.-% auf.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der weiter oben definierten Membran umfassend die Maßnahmen:

- (i) Auflösen eines erfundungsgemäßen Polymeren oder seiner Salzform gegebenenfalls zusammen mit weiteren membranenbildenden Polymeren in einem organisch, aprotischen Lösungsmittel,
- (ii) Ausschreichen der Lösung auf einen Träger, und
- (iii) Verdampfen des Lösungsmittels unter Ausbildung der Membran.

Die Auflösung des erfundungsgemäßen Polymeren erfolgt üblicherweise in einem organisch aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise in Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMAc), N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) oder Dimethylsulfoxid (DMSO); dabei liegt die Konzentration des Polymeren vorzugsweise zwischen 3 und 30 Gew.-%.

Nach der Ausbildung der Membran wird restliches Lösungsmittel oder Salze nach der durch ein geeignetes Waschmedium, wie z.B. eine 5 %ige Mineralsäure in Wasser, entfernt.

Die erfundungsgemäßen Membranen können naß und trocken zur Weiterverarbeitung eingesetzt werden.

Es wurde gefunden, daß Membranen enthaltend die erfundungsgemäßen Polymeren besonders für Brennstoffzellen mit niedriger oder keiner Befeuchtung, aber auch für sogenannte Super-Caps, also Kondensatoren mit extrem hoher Kapazität eignen. Die Erfindung betrifft auch sogenannte Super-Caps, also Kondensatoren mit niedriger oder keiner Befeuchtung, aber auch für sogenannte Super-Caps, also Kondensatoren mit extrem hoher Kapazität eignen. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung dieser Polymeren für diese Einsatzgebiete.

Ferner wurde gefunden, daß sich Membranen aus Polymeren enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel I, worin X –SO₂ ist, sich durch eine hohe Protonenleitfähigkeit auszeichnen und sich vorzüglich für den Einsatz in Brennstoffzellen, insbesondere für Brennstoffzellen mit niedriger oder keiner Befeuchtung, aber auch für sogenannte Super-Caps, also Kondensatoren mit extrem hoher Kapazität eignen. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung dieser Polymeren für diese Einsatzgebiete.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Allgemeines

Die thermischen Eigenschaften des Polyetherketons wurden mit thermogravimetrischen und DSC Untersuchungen festgestellt. Bei den Polymeren war ein thermischer Abbau erst oberhalb von 500 °C zu beobachten. Die untersuchten Polymere nahmen nur geringe Mengen an Lösungsmittel auf und wiesen eine Glasumwandlung oberhalb von 150 °C auf. Die untersuchten Polymeren waren in stark polaren Lösungsmitteln in kleinen Konzentrationen löslich. Die mechanischen Eigenschaften der daraus hergestellten Membranen waren zufriedenstellend.

Das sulfonierte Polyetherketon hingegen zeigte bei der thermogravimetrischen Untersuchung bei den thermischen Eigenschaften ein Entweichen von 10 % Wasser. Die Polymere spalteten über 240 °C die Sulfonsäuregruppe ab, und bei 500 °C war ein Abbau des Polymergerüstes zu beobachten. In der DSC-Untersuchung wurde die Glastemperatur des Polymeren oberhalb 200 °C ermittelt. Die hergestellten Membranen waren mechanisch stabil. Die Membranen wiesen bei der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle mechanisch ausreichende Eigenschaften auf.

Die Leitfähigkeit der sulfonierten Polymeren wurden mit Hilfe der Impedanzspektroskopie 4-Pol-Messung in Wasser untersucht, dabei wurden für die Protonenleitfähigkeit Werte von über 190 mS/cm in feuchtem Zustand bei 60 °C gemessen. Die Werte liegen wesentlich über Anwendungen.

den mit herkömmlichen kommerziell erhältlichen Polyetheretherketon (PEK Typ P22, Firma Victrex, Hostenheim) erzielbaren Leitfähigkeiten, die in Tabelle 1 gegenübergestellt sind. Die Werte der Leitfähigkeit waren trotz eines geringeren IEC-Wertes höher. Die Membran lieferte im Betrieb in der Brennstoffzelle gute Leistungen und hohe Stromdichten.

Beispiel 1: Ermittlung der Leitfähigkeiten von Membranen aus den erfundungsgemäßen Polymeren und aus herkömmlichen sulfonierten Polyetherketonen

Tabelle 1: Ergebnisse der Impedanzspektroskopie als 4-Pol-Messung in Wasser

Material:

Nicht-fluoriertes PEK,

IEC 2,13 meq/g

Fluoriertes PEK
IEC 1,95 meq/g

Temp. [°C]	Leitfähigkeit [S/cm]
22	0,115
0	0,130
40	0,149
50	0,167
60	0,187
70	0,177
80	0,164
80	0,160
70	0,148
60	0,136
50	0,124
40	0,110
30	0,096
23	0,086

Temp. [°C]	Leitfähigkeit [S/cm]
23	0,107
30	0,127
40	0,160
50	0,203
60	0,247
70	0,296
80	0,296
80	0,261
70	0,226
60	0,207
50	0,186
40	0,167
30	0,145
23	0,129

Material:

Nicht-fluoriertes PEK,

IEC 2,13 meq/g

Beispiel 2: Darstellung eines erfundungsgemäßen sulfonierten Polyetherketons

2.1: Herstellung von Poly-(4,4'-hexafluorisopropylidenedibenzothioether-1,4-phenylene carbonyl-1,4-phenylen)

Es wurden 6,960 g (20,7 mmol) 4,4-(Hexafluorisopropyliden)-diphenol und 4,510 g (20,7 mmol) 4,4'-Difluorbenzophenon eingewogen. Dann wurden 80 ml DMAc (0,01 % H₂O) zugegeben und unter Argon solange getüftet, bis der gesamte Feststoff unter leichtem Erwärmen gelöst war. Im Argonstrom wurde 6,6 g (48 mmol) getrocknetes Kaliumcarbonat zugegeben. Unter Argon wurde innerhalb von 2 h bis auf 160 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 60 h lang gehalten. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wurde diese, unter starkem Rühren, in eine Mischung aus 2000 ml destilliertem Wasser und 20 ml Eisessig eingetragen. Das ausgefallene Polymer wurde abgesaugt und mit destilliertem Wasser und anschließend mit Methanol gewaschen. Danach erfolgte die Trocknung bei 100 °C im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz und anschließend die Mahlung des Grobproduktes in einer IKA Labormühle des Typs A_10 [Ausbeute: 10,378 g].

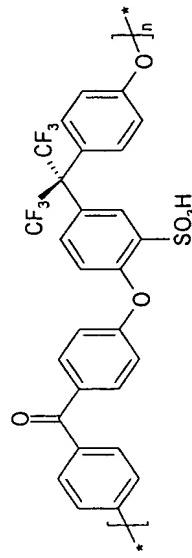
Die Charakterisierung des Polymeren ergab folgende Daten:

TGA: Das Polymergerüst war bis 500 °C stabil.

DSC: In der DSC Untersuchung verdampfte aus dem Polymer gebundenes Wasser, auch noch beim zweiten Heizen. Eine Glasumwandlung fand bei T_g = 167 °C statt, diese war auch beim Kühlen als Kristallisation erkennbar.

IR ($\bar{\nu}$ = [cm⁻¹]): 1658 (ν, C=O, m), 1595, 1510, 1501 (ν, C=C, st), 1250 (ν, C-O-C, ss), 1206, 1174, (ν, -CF₃, st)
 GPC: M_w = 101800 g/mol; M_n = 10500 g/mol, U = 8,670

2.2 Sulfonierung des in Beispiel 2.1 hergestellten Polyetherketons zu Poly(2-sulfosäure-4,4'-hexafluorisopropylidendifenzoether-1,4-phenylenkarbonyl-1,4-phenylen)



Die Sulfonierung des Polyetherketons wurde in konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt. Dafür wurden 30,47 g (59,23 mmol) Polyetherketon in 600 ml konzentrierter Schwefelsäure bei Raumtemperatur (25°C) suspendiert. Die Temperatur wurde unter kräftigem Rühren kontrolliert. Der Reaktionsansatz wurde 1 h bei dieser Temperatur belassen, dann wurde die Temperatur auf 40 °C erhöht. Damit sich das Polymer löste, wurde die Temperatur auf 60 °C gesteigert. Unter diesen Bedingungen setzte auch die Sulfonierung ein. Nach weiteren 2 h hatte sich das PEK Polymer vollständig gelöst. Das erzeugte sulfonierte Polymer wurde durch Zugabe von 1000 ml VE-Wasser ausgefällt. Beim Ausfällen des Polymeren fand dabei eine Zerkleinerung mit einem Ultra-Turrax statt, wodurch das Polymer in weißen Perlen anfiel. Nach dem Absaugen wurde das erhaltene Polymer mit Wasser gewaschen. Nach der Trocknung bei Raumtemperatur folgte eine Vortrocknung bei 100 °C im Vakuumtrockenschrank. Nach der Zerkleinerung des Grobprodukts in der Mühle wurde mit Wasser neutral gewaschen. Danach erfolgte die Trocknung bei 100 °C im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz. Der Sulfonierungsgrad wurde aus den

Ergebnissen der Elementaranalyse aus dem Massenverhältnis von Schwefel zu Kohlenstoff berechnet.

Elementaranalyse des sulfonierten, fluorierten Polyetherketons:

C 53,8%; H 1,7%; F 21,4%; O 18,9%; S 6,1%;

TGA: Eine erste Stufe bei T = 90 °C hatte einen Massenverlust von 10,6 % bis 200 °C. Die Abspaltung der Sulfosäuregruppen erfolgte in zwei Stufen zwischen 240 °C bis 300 °C und 300 °C bis 500 °C. Das Polymergerüst des sulfonierten PEK blieb bis 500 °C stabil.

DSC: Ein endothermer breiter Peak mit einem Maximum bei 104 °C von RT bis 220 °C wurde festgestellt. Es war eine thermische Umwandlung bei T = 204 °C im zweiten Heizen zu beobachten.

IR ($\bar{\nu}$ = [cm⁻¹]): 1649 (ν, C=O, m), 1594, 1501, 1486 (ν, C=C, st), 1249 (ν, C-O-C, ss), 1208, 1178, (ν, -CF₃, st), 1094 (ν _{asym}, -SO₃⁻, w), 1030 (ν _{sym}, -SO₃⁻, w)

Elementaranalyse: C 52,8%; H 2,8%; F 17,3%; O 22,0%; S 6,4%; TV 8,9%

¹H-NMR Signale (400 MHz, DMSO, in ppm): δ = 7,98 (d, 1H), δ = 7,83 (d, 1H), δ = 7,78 (t, 3H), δ = 7,44 (d, 1H), δ = 7,36 (d, 1H), δ = 7,31 (s, 1H), δ = 7,24 (dd, 2H), δ = 7,07 (dd, 4H)

¹³C-NMR Signale (100 MHz, DMSO, in ppm): δ = 193, 173, 161, 159, 157, 153, 139, 132, 130, 127, 125, 123, 121, 119, 118, 63

Beispiel 3: Membranherstellung und Brennstoffzellen-Test

3.1 Membranherstellung

Aus dem gemäß Beispiel 2 hergestellten sulfonierten Polyetherketon wurden protonenleitende Membranen aus einer 17 %igen (w/w) NMP-Lösung des Polyetherketon hergestellt. Dafür wurde das Polymer in NMP gelöst und nach Filtration zu einer dünnen Schicht, mit einer Dicke um 0,25 mm, auf einer Glasplatte gerakelt. Anschließend wurde die Folie im Umlufttrockenschrank ohne Vorwärmung mindestens 10 Stunden bei 100 °C getrocknet. Sie wurde von der Glasplatte nach Einlegen in VE-Wasser abgelöst. Die feuchte, gequollene Folie wird auf eine Platte gespannt und an der Luft getrocknet, um eine glatte homogene Membran zu erhalten.

3.2 Brennstoffzellen-Test:

Aus der Membran wurde durch Verpressen mit 2 Elektroden nach WO97/20358 (0,35 mg Pt/(cm² Seite) eine Membran-Elektroden Einheit hergestellt. Diese wurde in eine Brennstoffzelle aus Edelstahl eingebaut. Die Elektroden wurden mit einem Netz aus reinem Nickel kontaktiert. Die Zelltemperatur während der Messung lag bei 60 °C, die Temperatur des Befeuchters lag bei 85 °C. Als Brenngas wurde reiner Wasserstoff verwendet, das oxidierende Agenz war Luft. Die Wasserstoffseite wurde im „Dead-End-Betrieb“ ohne Befeuchtung betrieben.

Folgende Strom-Spannungskurve wurde gemessen:

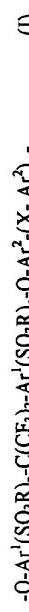
Leistung [W]	Strom [A]	Stromdichte [mA/cm ²]	Spannung [mV]	Leistungsdichte [mW/cm ²]	Zellentemp. [°C]
-	-	-	980	-	60
0,424	0,5	40	848	33,65	60
0,820	1	79	820	65,08	60
1,570	2	159	785	124,60	60
2,271	3	238	757	180,24	60
2,928	4	317	732	232,38	60
3,525	5	397	705	279,76	60
4,068	6	476	678	322,86	60
4,536	7	556	648	360,00	60
4,992	8	635	624	396,19	60
5,166	9	714	574	410,00	60
5,450	10	794	545	432,54	60
5,478	11	873	498	434,76	60
5,580	12	952	465	442,86	60
4,056	13	1.032	312	321,90	60
4,992	12	952	416	396,19	60
5,346	11	873	486	424,29	60
5,560	10	794	556	441,27	60
5,292	9	714	588	420,00	60
5,040	8	635	630	400,00	60
4,550	7	556	650	361,11	60
4,092	6	476	682	324,76	60
3,550	5	397	710	281,75	60

2,932	4	317	733	232,70	60
2,274	3	238	758	180,48	60
1,588	2	159	794	126,03	60
0,835	1	79	835	66,27	60
0,431	0,5	40	861	34,17	60
0,000	0	-	985	-	60

Patentansprüche

1. Sulfonierte aromatisches Polymer enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der

Formel (I)



worin Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander zweiwertige aromatische oder heteroaromatische, gegebenenfalls mit ein oder mehreren unter Einsatzausbedingungen inerten einwertigen organischen Gruppen substituierte Reste bedeuten, R Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkaliion oder ein Ammoniumion bedeuten, n für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht, m 0, 1 oder 2 bedeutet und X eine Gruppe -CO-, -O-, -C_pH_qF_r, -C_pF_q- oder -S- darstellt, worin p eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

2. Sulfonierte aromatisches Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieses neben der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel I die wiederkehrende Struktureinheit der Formel II enthält



worin Ar^1 , Ar^2 , R, m und n die in Anspruch 1 definierte Bedeutung besitzen, und Y eine Gruppe -CO-, -O-, -C_pH_qF_r, -C_pF_q, -S- oder -SO₂- darstellt, worin p eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

3. Sulfonierte aromatisches Polymer nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß X -CO-bedeutet.

4. Sulfonierte aromatisches Polymer nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander Phenyle, Naphthylen und/oder Biphenyle bedeuten, insbesondere 1,3- und/oder 1,4-Phenylene.

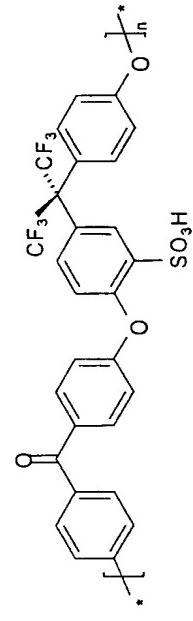
5. Sulfonierte aromatisches Polymer nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß dieses neben der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel I und gegebenenfalls der Formel II die wiederkehrende Struktureinheit der Formel III enthält



worin Ar^2 , R, m und n die in Anspruch 1 definierte Bedeutung besitzen, Z eine Gruppe $-\text{CO}$, $-\text{O}$, $-\text{C}_p\text{H}_{4p}$, $-\text{C}_p\text{F}_{4p}$, $-\text{S}$ oder $-\text{SO}_2$ darstellt, wobei p eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, und Ar^3 einen zweiwertigen aromatischen oder heteroaromatischen, gegebenenfalls mit ein oder mehreren unter Einsatzbedingungen inerten einwertigen organischen Gruppen substituierten Rest darstellt.

6. Sulfonierte aromatisches Polymer nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der molare Anteil der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel I und gegebenenfalls der Formel II 10-50 % und der molare Anteil der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel III 90-50% beträgt.

7. Sulfonierte aromatisches Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieses im wesentlichen aus der wiederkehrenden Struktureinheit der folgenden Formel besteht:



bevorzugt zwischen 1,0 und 2,0 meq/g Polymer.

9. Membran enthaltend ein sulfonierte Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Membran nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Protonenleitfähigkeit in Kontakt mit flüssigem Wasser bestimmt durch Impedanzspektroskopie in Wasser bei 80 °C zwischen 120 und 350 mS/cm aufweist.

11. Membran nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß diese als weitere Polymerkomponente ein sulfonierte, aminiertes oder auch nicht derivatisiertes aromatisches Polymer, insbesondere ein Polyethersulfon, Polyulfon, Polybenzimidazol oder Polyetherketon, enthält.

12. Membran nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß dieses eine Dicke zwischen 10 und 150 µm aufweist, vorzugsweise eine Dicke zwischen 20 und 60 µm.

13. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 9 umfassend die Maßnahmen:

- (iv) Auflösen eines Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder seiner Salzform in einem organisch, aprotischen Lösungsmittel,
- (v) Ausstreichen der Lösung auf einen Träger, und
- (vi) Verdampfen des Lösungsmittels unter Ausbildung der Membran.

14. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung in DME, DMAc, NMP oder DMSO hergestellt wird, wobei die Konzentration des Polymeren zwischen 3 und 30 Gew.% liegt.

8. Sulfonierte Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß dessen Ionenaustauschkapazität zwischen 0,5 und 3,0 meq ($-\text{SO}_3\text{H}$)/g Polymer liegt,

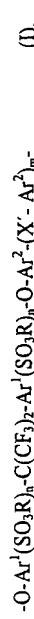
15. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzformen des Polymers eingesetzt werden, insbesondere die NH_4^- , Li^+ , Na^+

oder K-Salze, und daß die Salzformen können nach der Herstellung der Membran durch Behandlung mit einer Säure in die Säureform überführt werden.

16. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß restliches Lösungsmittel oder Salze nach der Membranherstellung durch ein geeignetes Waschmedium wie z.B. eine 5 %ige Mineralsäure in Wasser entfernt werden.

17. Verwendung der Membran nach Anspruch 9 in Brennstoffzellen, der Elektrodialyse, der Ultrafiltration, der Elektrolyse oder Hochleistungskondensatoren.

18. Verwendung des sulfonierten aromatischen Polymeren enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel (I)



worin Ar^1 , Ar^2 , X , n und m die in Anspruch 1 definierten Bedeutungen besitzen und X - SO_2- ist, in Brennstoffzellen oder in Hochleistungskondensatoren.

Zusammenfassung

Sulfonierte aromatische Polymere, Membran enthaltend diese Polymeren, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Beschrieben wird ein sulfoniertes aromatisches Polymer enthaltend die wiederkehrende Struktureinheit der Formel I



worin Ar^1 und Ar^2 unabhängig voneinander zweiwertige aromatische oder heteroaromatische, gegebenenfalls mit ein oder mehreren unter Einsatzbedingungen inertien einwertigen organischen Gruppen substituierte Reste bedeuten, R Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkaliion oder ein Ammonium oder ein ganze Zahl von 0 bis 3 steht, m 0, 1 oder 2 bedeuten, n für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht, $n \neq m$, $n > 0$ und X eine Gruppe -CO-, -O-, -C_pH_{2p}-, -C_pF_{2p}- oder -S- darstellt, worin p eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

Aus diesem Polymer lassen sich Membranen mit hohen Protonenleitfähigkeiten herstellen, welche vorzugweise in Brennstoffzellen zum Einsatz kommen.

